Zur Kenntnis des

Diazotierungs-Processes

und der Verbindungen $R.N_2OH$.

Inaugural-Dissertation

verfasst und der

Hohen Philosophischen Facultät

der

K. Bayer. Julius-Maximilians-Universität Würzburg

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

am 11. Mai 1899

von

Max Schümann

aus Hamburg.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Würzburg.
Anton Boegler'sche Buchdruckerei
1899.

Meinen lieben Eltern

in

Dankbarkeit

gewidmet.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Hantzsch im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt. Mit Freuden erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. A. Hantzsch

für die mir bei Ausführung vorliegender Arbeit gewährte Unterstützung, sowie für das mir stets in so reichem Masse bezeugte Wohlwollen aufrichtig zu danken.

Allgemeiner Teil.

Fette Diazoverbindungen vom Typus der aromatischen Diazoverbindungen sind nur in geringer Zahl bekannt; fast stets treten an ihrer Stelle solche mit ringförmiger Stickstoffverbindung vom Typus $R.CH\left\langle\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}\right.$ auf, wie sie zuerst durch CURTIUS bekannt geworden sind. Es existiert nur eine kleine Anzahl fetter Diazokörper mit der Gruppe N_2OH, welche man zudem z. Th. als Nitrosamine aufgefasst hat. Hierher gehören sog. Nitrosourethan, Nitrosoharnstoff, Diazouracil und die Diazothiazole. Den Uebergang zwischen Diazo- und Azokörpern der Fettreihe vermitteln die Ester der untersalpetrigen Säure und die Salze der Diazoaethansulfonsäure, während Azodicarbonamidin, Azodicarbonamid bereits echte Azokörper sind. Besonders auffallend ist, dass fette Diazoniumsalze mit Sicherheit noch nicht bekannt sind; wenigstens sind die Diazoguanidinsalze, welche von ihrem Entdecker (THIELE) für Analoga der aromatischen Diazoniumsalze gehalten werden, als solche

nicht sicher erwiesen; sie könnten sehr wohl der Formel $\begin{matrix} HN \\ N_3 \end{matrix}\!\!>\!C—NH_3 . X$ entsprechen, zumal sie leicht in Stickstoffwasserstoffsäure und Cyanamid zerfallen. Die ersten Andeutungen der Existenz wirklicher Diazoniumsalze finden sich bei heterocyclischen Aminen, nämlich wie HANTZSCH schon vor Jahren zeigte, in der Thiazolreihe, ferner, wie THIELE kürzlich, ohne auf diese Analogie hinzuweisen, fand, in der Tetrazol- und Triazolreihe, und nach BAMBERGER auch in der Imidiazolreihe. Die Existenz von Diazothiazolsalzen lässt sich wenigstens in Lösungen durch ihre Reactionen (Kuppelungsfähigkeit etc.) nachweisen. Im Uebrigen ergaben alle Versuche den bekannten charakteristischen Unterschied der Diazotierbarkeit zwischen den fetten und aromatischen Aminen. Diese reagieren als Salze mit salpetriger Säure sehr rasch unter Bildung von Diazoniumsalzen, jene reagieren unter den gleichen Bedingungen nicht, oder liefern höchstens Nitrite. Die Ursache dieses abweichenden Verhaltens ist nicht bekannt.

Die vorliegende Arbeit wurde in doppelter Absicht unternommen; erstens, um neues Material über die Möglichkeit der Diazotierung aliphatischer und alicyclischer Amine beizubringen. Diese Versuche ergaben freilich wenig neues und positives, führten aber dazu, die Diazotierungsgeschwindigkeit der Anilinbasen unter verschiedenen Bedingungen zu studieren und haben hierbei einige bemerkenswerte Resultate geliefert. Zweitens hat die Constitution der freien Verbindungen RN_2OH, die nicht der Benzolreihe zugehören, bestimmt werden sollen. Hier hat sich ein positives sicheres Resultat ergeben, das um so bemerkenswerter ist, als es die bisher angenommenen Constitutionsformeln, wenigstens für das sogen. Nitrosourethan sicher widerlegt.

I. Zur Kenntnis des Diazotierungsprocesses[1]).

Auffallenderweise liegen auch nur annähernd quantitative Bestimmungen über die Diazotierungsgeschwindigkeit der Anilinbasen noch nicht vor, obgleich der Prozess der Diazotierung zu den allerwichtigsten gehört, und ein genaueres Studium seiner Geschwindigkeit und ihrer Beeinflussung durch äussere Faktoren wohl von allgemeinem Interesse ist. Das Vorhandensein dieser Lücke liegt zum Theil wohl darin, dass schon nach qualitativer Schätzung die Diazotierung ungemein rasch verläuft, zum Teil auch in dem Mangel einer geeigneten Methode, den Zustand dieses rasch veränderlichen Systems in einfacher Weise, und trotz der Zersetzlichkeit der Diazoniumsalze, mit genügender Genauigkeit zu bestimmen. Das Ende des Diazotierungsprozesses

$$R.\ddot{N}H_3.Cl + HNO_2 = R.\ddot{N}.Cl + 2\,H_2O$$

lässt sich bekanntlich qualitativ gut mit Jodkalium-Stärkelösung nachweisen; für quantitative Messungen des zeitlichen Verlaufs erwies sich, nach verschiedenen im speziellen Teil anzugebenden Orientierungsversuchen die Bestimmung der in der Diazotierungsflüssigkeit noch vorhandenen salpetrigen Säure, colorimetrisch nach TROMMSDORF (mit Jodzinkstärkelösung), als am besten

[1]) Die gleichbetitelte Abhandlung von Bamberger (Ber. 27.; 1948) bezieht sich auf die Einwirkung von Stickstofftrioxyd auf freie Anilinbasen; das interessante Resultat, dass hierbei sog. Isodiazohydrate, d. i. primäre Phenylnitrosamine entstehen, hängt aber mit dem ausschliesslich in saurer Lösung verlaufenden eigentlichen Diazotierungsprozess insofern kaum zusammen, als unter demselben doch allgemein die Bildung von Diazoniumsalzen aus Anilinsalzen verstanden wird.

Auch Niementowsky hat, (Ber. 26; 49) zum Teil in Gemeinschaft mit Roszkowsky (Zeitschr. f. phys. Chem. XXII, 145) sich mit der Diazotierung des Anilins in neutraler und saurer Lösung beschäftigt; dabei aber hauptsächlich die Diazoamidobildung verfolgt. Auf diese Abhandlung werde ich noch im experimentellen Teil zurückkommen.

geeignet, wobei die Fehlerquellen durch besondere Versuche thunlichst so weit eliminiert wurden, dass die noch vorhandene salpetrige Säure annähernd bis auf 1 Prozent bestimmt werden konnte. Die Ergebnisse der im experimentellen Teil angeführten Messungen sind kurz folgende:

1. Die Diazotierung der Anilinbasen verläuft, wenn man störende Nebenprozesse, vor allem Bildung von Diazoamidokörpern ausschliesst, auch in sehr starker Verdünnung so gut wie vollständig.
2. Die Reactionsgeschwindigkeit des Diazotierungsprozesses ist ausserordentlich gross; sie nimmt, wie zu erwarten, mit steigender Verdünnung ab und mit steigender Temperatur sehr bedeutend zu.
3. Die Diazotierungsgeschwindigkeit der von mir untersuchten aromatischen Amine — Anilin, p. Toluidin, m. Xylidin, p. Brom- und p. Nitranilin — ist auffallender Weise fast gleich gross; sie wird also durch Einführung positiver oder negativer Gruppen in den Benzolrest des Amins nicht merklich beeinflusst, wofern auch hier secundäre Reaktionen, vor allem Diazoamidobildung, vermieden werden.
4. Die Diazotierungsgeschwindigkeit wird durch überschüssige Säure etwas vergrössert; mehr als ein Molekül überschüssiger Säure hat jedoch auf die Geschwindigkeit keinen merklichen Einfluss mehr, ist aber besonders bei schwachen Aminen (p. Nitranilin) wegen ihrer Schutzwirkung gegen secundäre Bildung von Diazoamidokörpern erforderlich für den vollständigen Verlauf der primären Reaction.
5. Aus der Diazotierungsgeschwindigkeit berechnet sich wenigstens annähernd eine Constante nach der Gleichung zweiter Ordnung $C = \frac{x}{(a-x)\,t.}$

Daraus geht hervor, dass der Prozess sich ausschliesslich zwischen zwei Stoffen vollzieht. In Anbetracht des Umstandes, dass die Diazotierung auch bei Anwesenheit überschüssiger Salzsäure erfolgt, können diese zwei Stoffe nur Anilinium-Jonen einerseits und undissociierte salpetrige Säure andrerseits sein.

$$R.\dot{\dot{N}}H_3.Cl + HNO_2 = R.\dot{\dot{N}}.Cl + 2H_2O$$

In guter Uebereinstimmung damit steht, dass überschüssige Salzsäure den Prozess etwas beschleunigt; denn eine wässrige Lösung von Anilinchlorhydrat enthält bekanntlich in Folge hydrolytischer Spaltung auch freies, also gegenüber der Diazotierung inactives Anilin: $C_6H_5NH_2$. Dasselbe wird durch überschüssige Salzsäure ebenfalls in Anilinium-Jonen $C_6H_5NH_3$ verwandelt und vermehrt somit die Masse der gegen salpetrige Säure activen Substanz.

Gegenüber der ausserordentlichen Geschwindigkeit, mit der Anilinbasen quantitativ diazotiert werden, steht die Unangreifbarkeit der fetten Aminsalze durch salpetrigeSäure in auffallendem Contraste. Diese mit Methyl- und Aethylamin analog angestellten quantitativen Versuche erwiesen nur die völlige Indifferenz beider Basen gegen salpetrige Säure unter gleichen Bedingungen. Deshalb wurde versucht, ob vielleicht andre aliphatische Amine, die durch gewisse Eigenschaften sich den aromatischen Aminen nähern, der Diazotierung zugänglich werden. Für den Fall, dass die stark positiven aliphatischen Amine sich etwa deshalb, weil sie keine hydrolytisch gespaltenen salzsauren Salze erzeugen, der Diazotierung entziehen könnten, wurde deren positiver Charakter durch Einführung negativer Gruppen abgeschwächt; es wurden also fette Amine mit sauer reagierenden Chlorhydraten, nämlich Dibrom- und Dichlorallylaminsalze der Einwirkung von salpetriger

Säure unterworfen. Aber auch diese in wässriger Lösung hydrolytisch gespaltenen Salze waren nicht, oder wenigstens nicht sicher nach Art der Anilinsalze diazotierbar. Als einzige Einwirkungsprodukte wurden durch Reaction von Stickstofftrioxyd auf die freien Basen sehr zersetzliche Nitrite erhalten. Die hydrolytische Spaltung des Chlorhydrats einer Base ist also, wie nach obigen Ergebnissen über den Verlauf des Diazotierungsprozesses auch zu erwarten, keine Grundbedingung für ihre Diazotierbarkeit.

Eine zweite Möglichkeit war, dass Alkoholradicale, die ja bekanntlich vielfach auf die Reaction hemmend wirken, die Bildung von Alkyldiazoniumsalzen verhindern. Es wurde deshalb versucht, aus dem eso-Amidoacetophenon $C_6H_5.CO.CH_2.NH_2$ Diazoniumsalze zu gewinnen; aber auch hier blieb der Erfolg aus, es wurde stets nur das Angeli'sche eso-Diazoacetophenon $C_6H_5.CO.CH.N_2$ erhalten, das auch durch Säuren keine Diazoniumsalze, sondern völlige Zersetzung ergab.

Hierauf wurden zur Diazotierung solche Amidokörper gewählt, welche die bei Fettkörpern so leicht auftretenden ringförmigen Diazoverbindungen mit der Gruppe $\rangle C\langle \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}$ überhaupt nicht bilden können; dieser Bedingung entsprechen tertiäre Amidokörper. $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{matrix}\!\!\rangle C—NH_2$. Gewählt wurde der Amidoisobuttersäureaethylester

$$\begin{matrix} CH_3 \\ COOC_2H_5\ C \\ CH_3 \end{matrix}\!\!\rangle —NH_2,$$

also Dimethylamidoessigäther. Aber ganz im Gegensatze zu dem leicht in Diazoessigäther zu verwandelnden Amidoessigäther erfolgte überhaupt keine Diazotierung, — oder auch nur Zersetzung. Der den tertiären

Aminen ebenfalls nahestehende unsymetrische Dimethylharnstoff $NH_2.CO.N.(CH_3)_2$ reagierte umgekehrt zwar sehr leicht, aber nur unter Zersetzung mit salpetriger Säure.

Schliesslich wurde erwogen, ob nicht alicyclische Amine, deren Amidogruppe wie die der aromatischen Amine in einem Kohlenstoffring steht, befähigt wären, Diazoniumsalze zu bilden. Versuchemit dem ac.β-Tetrahydronaphtylamin waren aber gänzlich erfolglos.

Somit blieb nur noch die Möglichkeit, aus heterocyclischen Aminen (der Thiazolreihe) vor allem vermittels der aus ihnen erhaltenen »freien Diazothiazolhydrate«, $R.N_2OH$, Diazoniumsalze zu erhalten. Diazothiazolhydrate oder Nitrosoimidothiazoline (deren Constitution im zweiten Teil behandelt wird), lösen sich nämlich, wie bekannt, in kalter concentrierter Salzsäure ohne Gasentwickelung zu kuppelnden Flüssigkeiten, die nach ihren Reactionen Thiazoldiazoniumsalze enthalten. Dennoch blieben alle Versuche, sie in fester Form zu isolieren, erfolglos — und zwar nicht nur mit den Diazothiazolen, sondern auch mit anderen fetten Diazokörpern vom Typus $R.N_2OH$.

Die Existenz der Diazoniumsalze ist also geradezu bedingt durch das Vorhandensein des Benzolringes oder benzolähnlicher Ringe; wenn an deren Stelle heterocyclische Ringe, also z. B. der Thiazol-, Triazol- oder Tetrazolring tritt, so sind Diazoniumsalze günstigsten Falls in ionisiertem Zustande und unter dem Schutze überschüssiger Säure existenzfähig und nur indirekt nachweisbar; treten an die Stelle des alicyclischen Ringes Alkoholradicale, so scheinen Diazoniumsalze nicht einmal ephemer zu existieren.

II. Zur Constitution der fetten und heterocyclischen Hydrate $R.N_2OH$.

Von den hierher gehörigen Körpern ist der wichtigste das sogen. Nitrosourethan Thiele's, welchem von seinem Entdecker aus verschiedenen Wahrscheinlichkeitsgründen die echte Nitrosoformel $COOC_2H_5NH.NO$ zuerteilt wurde. Allein Thiele hat diese Formel nicht nur für das freie Nitrosourethan behalten, auch nachdem von Hantzsch für die primären Nitramine, also auch für Nitrourethan statt der Nitroformel $COOC_2H_5.NH.NO_2$ die Hydroxylformel $R.N_2O.OH$ wahrscheinlicher gemacht wurde, sondern, er hat auch für die Salze des sog. Nitrosourethans den Nitrosamintypus (z. B. $COOC_2H_5NKNO$) festgehalten, trotzdem inzwischen wohl allseitig die analogen Salze $C_6H_5N_2OMe$ der Benzolreihe, nämlich die ursprünglichen sogenannten Nitrosaminsalze C_6H_5NMeNO, als Anti- (iso) Diazotate $C_6H_5N:NOMe$ angesehen werden.

Es wäre wohl kaum wahrscheinlich, dass nur in den Diazosalzen der Benzolreihe die Gruppe $N:N.OMe$ also mit Bindung des Metalls an Sauerstoff enthalten, in dem Salz $COOC_2H_5.N_2OMe$ aber die Gruppe $NMe.NO$ also mit Bindung des Metalls an weniger negativen Stickstoff, vorhanden wäre. Thatsächlich gehören, wie in folgendem gezeigt werden wird, nicht nur die sogen. Nitrosourethansalze, sondern auch das freie sogen. Nitrosourethan selbst zu den Diazoverbindungen. Die Thiele'sche Bezeichnung als Nitrosourethan und seine Formeln $COOC_2H_5.NH.NO$ und $COOC_2H_5.NK.NO$ sind also zu verlassen; die Verbindung $COOC_2H_5.N_2.OH$ ist

Diazourethanhydrat $COOC_2H_5.N:N.OH$.

Sterisch ist sie natürlich, in Analogie mit den stabilen Antidiazotaten der Benzolreihe Anti-Diazourethanhydrat

$$COOC_2H_5 . N$$
$$\dot{N} . OH(Me).$$

Der Beweis hierfür liegt in Folgendem: Die Alkalisalze des sogen. Nitrosourethans und die Jsodiazotate der Benzolreihe, also z. B. die Natriumsalze $COOC_2H_5 . N_2 . ONa$; $Br . C_6H_4 . N_2ONa$; $NO_2 . C_6H_4 . N_2 . ONa$ sind von neutraler Reaction und zufolge der Leitfähigkeit, nicht oder nur minimal hydrolytisch gespalten; die ihnen zugehörigen Wasserstoffverbindungen von gleicher Constitution sollten also zwar schwache, aber doch ausgesprochene, echte Säuren, von saurer Reaction und bestimmbarer Leitfähigkeit sein. Dies gilt in der That für die freie Verbindung $COOC_2H_5 . N_2 . OH$, nicht aber für die der aromatischen Reihe zugehörigen Verbindungen $Br . C_6H_4 . N_2OH$ und $NO_2 . C_6H_4 . N_2OH$; letztere sind vielmehr nach Versuchen von Herrn A. Engler indifferente Nichtleiter; sie sind also die aus den Antidiazohydraten durch Atomverschiebung entstandenen wirklichen normalen Nitrosamine:

$$(NO_2 ; Br) . C_6H_4 . N \rightarrow (NO_2 ; Br) . C_6H_4 . N$$
$$\dot{N} . ONa \qquad\qquad \dot{N} . OH$$
$$\rightarrow (NO_2 ; Br) . C_6H_4 . NH$$
$$|$$
$$NO$$

Hieraus folgt, dass das wirkliche Nitrosourethan auch ein indifferenter Nichtelectrolyt sein müsste. Allein im Gegensatze hierzu ist, wie oben erwähnt, gerade das sog. Nitrosourethan von saurer Reaction und ein Electrolyt, dessen Affinitätsconstante sich annähernd genau bestimmen liess; sie beträgt $K = 0{,}00017$. Das sog. Nitrosourethan ist also die den Salzen wirklich zugehörige echte Säure, es ist das nicht umgelagerte Anti-Diazohydrat:

$$COOC_2H_5 . N \qquad COOC_2H_5 . N$$
$$\| \qquad\qquad\qquad \|$$
$$N.ONa \rightarrow \qquad N . OH$$

Der einzige Einwand, den man gegen diese Schlussfolgerung machen könnte, ist ebenfalls zu widerlegen. Es wäre der, dass die Gruppe ($COOC_2H_5$) im Molekül $COOC_2H_5 . NH . NO$ einen spezifisch acidificierenden Einfluss ausüben und dadurch das Wasserstoffatom sauer machen könnte. Allein abgesehen davon, dass eine derartige Erklärung bisher bei genauerer Untersuchung (z. B. bei dem Acetessigester und Nitroparaffinen), niemals Stand gehalten hat, zeigt sich auch in unserem speciellen Falle durch die völlige Indifferenz der Verbindung $NO_2 . C_6H_4 . NH . NO$, dass die doch ebenfalls recht negative Gruppe ($NO_2 . C_6H_4$) ein »Nitrosamin« nicht zu einer Säure macht. Die saure Natur tritt in all diesen Fällen nur dann auf, wenn indirekt eine Hydroxyl enthaltende Form durch Umlagerung erzeugt wird.

Sehr wichtig erscheint es deshalb auch, dass das chemische Verhalten des sogen. Nitrosourethans vollständig mit der Diazoformel $COOC_2H_5 . N : N . OH$ übereinstimmt; denn diese Substanz reagiert in jeder Weise als Hydroxylverbindung, was um so bemerkenswerter ist, als sie sich damit sehr wesentlich von den indifferenten Nichtelectrolyten, d. i. den echten primären Nitrosaminen der Benzolreihe unterscheidet; letztere, obgleich an sich weit zersetzlicher als die Verbindung $COOC_2H_5 . N_2 . OH$, sind doch chemisch weit indifferenter. So wird nach Versuchen von Herrn A. Engler die Verbindung $NO_2 . C_6H_4 . N_2OH$ als Nitrosamin: $NO_2 . C_6H_4 . NH . NO$ nicht verändert durch Ammoniak in Benzollösung, obgleich das Ammoniumsalz bei Anwesenheit von Wasser, also durch Umlagerung erhältlich ist; es verändert sich ferner nicht durch Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid oder Acetylchlorid.

Die Verbindung $COOC_2H_5 . N_2OH$ wird dagegen als Diazohydrat: $COOC_2H_5 . N : N . OH$ in Benzollösung

direkt als Ammoniumsalz gefällt; sie reagiert an sich und auch in Benzollösung höchst energisch mit Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid, und Acetylchlorid, — kurz sie kennzeichnet sich als echte Hydroxylverbindung. Endlich kommt die Hydroxylnatur des sogen. Nitrosourethans auch bei gewissen Derivaten zum Vorschein: aus dem Silbersalze entsteht durch Jodmethyl ein Aether $COO . C_2H_5 . N_2 . OCH_3$, welcher nicht ein Stickstoffäther, d. i. nicht das KLOBBIE'sche Nitrosomethylurethan $COOC_2H_5 . NCH_3 . NO$, sondern ein Isomeres desselben ist, also ein echter Diazo-Sauerstoffäther:

$$\begin{array}{l} COO . C_2H_5 . N \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad\quad N . OCH_3. \end{array}$$

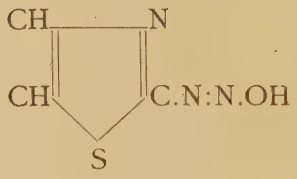
der trotz seiner Unbeständigkeit und Explosivität analysiert werden konnte, der durch Zersetzung Methylakohol liefert und sich im Gegensatz zum isomeren Nitrosomethylurethan $COOC_2H_5 . N . (NO) . CH_3$ nicht zu Methylhydrazin, sondern zu Hydrazin reduciert — wodurch obige Formel bewiesen ist.

Eine dritte mögliche Formel für diesen Aether, nämlich die eines Nitrosoimidokohlensäureäthers $C \begin{cases} O . C_2H_5 \\ N . NO \\ O . CH_3 \end{cases}$, kommt eigentlich schon deshalb nicht in Betracht, weil sie für das Diazourethan eine analoge, durch keine einzige Beobachtung auch nur angedeutete Formel $C \begin{cases} OC_2H_5 \\ N . NO \\ OH \end{cases}$ voraussetzen würde. Sie wird aber auch dadurch beseitigt, dass, wie gezeigt werden wird, Imidokohlensäureäther sich überhaupt nicht nitrosieren lässt, sondern durch Einwirkung von salpetriger Säure in Stickstoff und Kohlensäureester zerfällt.

Nachdem somit die Diazonatur dieses der Fettreihe zugehörigen Körpers im Gegensatz zu der Nitrosamin-

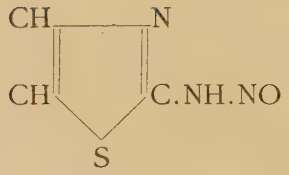
natur der entsprechenden aromatischen Körper nachgewiesen war, wurde die Constitution des Complexes (N_2OH) in gewissen ringförmigen, also benzolähnlichen Verbindungen zu ermitteln gesucht. Von diesen sind die wichtigsten die von HANTZSCH und seinen Schülern dargestellten Thiazolderivate, welche bisher meist als Diazothiazolhydrate bezeichnet worden sind, für die aber auch bereits eine Nitrosaminformel in Betracht gezogen wurde[1]). Insgesammt sind jedoch drei Formeln möglich:

1)



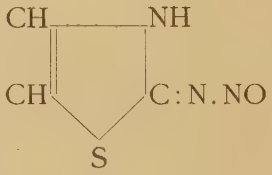
Diazothiazolhydrat;

2a)



Nitrosothiazylamin;

2b)

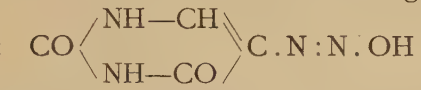


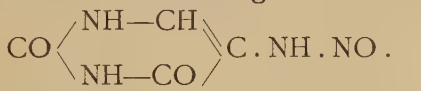
Nitrosoimidothiazolin.

Von diesen Substanzen wurde das NÄF'sche sog. Diazothiazolhydrat, besonders aber das leichter zugängliche und beständigere WOHMANN'sche Diazohydrat aus Methylamidothiazolcarbonsäureäthylester untersucht. Dieselben erwiesen sich durch ihre chemische Indifferenz — die Leitfähigkeit konnte wegen zu geringer Löslichkeit und zu grosser Zersetzlichkeit nicht bestimmt werden — in jeder Weise den entsprechenden aromatischen Nitrosaminen, und nicht dem fetten Diazourethan analog — sie sind also wohl nicht Diazothiazolhydrate, sondern

[1]) A. 259; 281. Wohmann.
A. 265; 111. Näf.

Nitrosamine. Ob ihre Constitution der Formel 2a oder 2b entspricht, muss natürlich bis auf Weiteres dahingestellt bleiben.

Ganz analog verhält sich auch das BEHREND'sche sog. Diazouracil, so dass bei dem Mangel aller typischen Hydroxylreactionen die bisher übliche Bezeichnungsweise und Formel:  wohl zu ersetzen ist durch die Auffassung als:

Nitrosoaminouracil: 

Das Ergebnis der Untersuchung fetter und alicyclischer Verbindungen mit der Gruppe N_2OH ist also folgendes:

1. Das THIELE'sche sogen. Nitrosourethan ist eine Hydroxylverbindung und damit der erste Repräsentant, der auch im freien Zustande (nicht nur in Salzen) existierenden Antidiazohydrate; es bildet auch einen Diazoäther, $COO . C_2H_5 . N : N . OCH_3$, welcher der erste Repräsentant dieser Körperklasse in der Fettreihe ist.

2. Die sog. Diazothiazolhydrate und Uracildiazohydrate sind dagegen echte Nitrosamine vom Typus des p. Nitro- und p. Bromphenylnitrosamins.

Experimenteller Teil.

I. Diazotierungsgeschwindigkeit der Anilinbasen.

Um die Diazotierungsgeschwindigkeit der Anilinbasen wo möglich quantitativ zu bestimmen, und dabei gleichzeitig den Einfluss der Verdünnung, der Säuremenge und der Temperatur auf den Diazotierungsprozess möglichst genau festzustellen, lag, wie bereits erwähnt, die Hauptschwierigkeit darin, eine geeignete Methode zu finden, den jeweiligen Zustand des sehr rasch im Sinne der Pfeilrichtung

$$R.NH_3.Cl + NO_2H \rightarrow R.N_2.Cl + 2H_2O$$

sich verändernden Systems festzustellen.

Hierfür kamen a priori folgende Möglichkeiten in Betracht:

1. Die Bestimmung des unveränderten Anilins;
2. die der unveränderten salpetrigen Säure;
3. die des gebildeten Diazoniumsalzes;
4. direkte Titration auf den neutralen Punkt, da der ursprüngliche Zustand eine saure, der Endzustand eine neutrale Lösung darstellt.

Dieser letzte Weg wurde als anscheinend der einfachste zuerst beschritten; doch waren genaue Resultate wegen Mangels eines geeigneten Indicators nicht zu erhalten; denn Phenolphtaleïn, mit dem man bekanntlich

salzsaures Anilin genau wie freie Salzsäure titrieren kann, wird durch die anwesende freie salpetrige Säure fast momentan zerstört; Methylorange umgekehrt ist zwar gegen salpetrige Säure beständig, gestattet aber nicht die genaue Titration der Gesammtsäure; Lackmus verhält sich in letzterer Beziehung ähnlich, wird aber überdies von salpetriger Säure und Diazoniumsalzen zerstört. So war der Rückgang der Acidität, d. i. die Diazotierungsgeschwindigkeit nur ganz angenähert, am besten noch unter Anwendung von Methylorange zu verfolgen. —

Ein exacterer Weg würde sich vielleicht in der Verfolgung des Rückganges der elektrischen Leitfähigkeit des Systems ergeben; diese Methode würde jedoch verschiedene Vorarbeiten erfordern, und bei der Berechnung der Werte, namentlich bei Anwesenheit überschüssiger Säure, vermutlich einige Schwierigkeiten verursachen.

Die Bestimmung des Anilins speziell könnte vielleicht durch Fällung als Tribromanilin erfolgen, wobei der Ueberschuss an Brom zurückzutitrieren wäre. Da hierbei jedoch das entstandene Diazoniumsalz wahrscheinlich ebenfalls reagieren d. i. in ein Perbromid übergeführt werden könnte, mindestens aber bei der Titration störend wirken würde, wurde von derartigen Versuchen abgesehen.

Die direkte Bestimmung des Diazoniumsalzes erschien noch weniger aussichtsvoll; es blieb deshalb allein übrig: die direkte Bestimmung der noch unveränderten salpetrigen Säure.

Die gebräuchlichen Methoden, welche auf der Oxydation der salpetrigen Säure zu Salpetersäure, oder Reduction zu Ammoniak beruhen, sind wegen der Zersetzlichkeit der Diazoniumsalze zu verwerfen. In Betracht kommen also nur colorimetrische Methoden, von welchen natürlich noch diejenigen ausscheiden, bei

welchen die salpetrige Säure auf zugesetztes primäres Amin diazotierend wirkt, und die Diazoverbindung durch ein Phenol in einen Azofarbstoff verwandelt wird. Zur Verwendung blieben somit nur zwei Methoden:

1. Die von KOPP zuerst angegebene Methode, welche auf der Blaufärbung einer Lösung von Diphenylamin in concentrierter Schwefelsäure durch salpetrige Säure beruht, und welche von L. SPIEGEL (Z. f. Hyg. 1887. 189) genau ausgearbeitet worden ist. Leider ist ihre Brauchbarkeit in diesem Falle deshalb sehr beschränkt, weil beim Eintragen der wässrigen Diazotierungsflüssigkeit in die concentrierte Schwefelsäure die Diazotierung durch die starke Erwärmung momentan sehr beschleunigt wird. Man kann diesen Fehler zwar durch Kühlung der Schwefelsäure und Vergrösserung der Menge des angewandten Diphenylamins im Verhältnis zu der salpetrigen Säure verringern, aber leider nicht so weit, dass brauchbare Resultate erzielt werden. Nur der Endpunkt der Reaction also das völlige Verschwinden der salpetrigen Säure konnte so annähernd bestimmt werden.

2. Die TROMMSDORF'sche Methode, welche auf der Blaufärbung von Jodzinkstärke durch salpetrige Säure beruht. Ihr haftet der Uebelstand der Diphenylamin-Methode nicht an, da sie in wässriger Lösung ausgeführt wird; sie gestattet ferner, was besonders zweckmässig ist, die salpetrige Säure gerade auch in äusserst verdünnten Lösungen genügend scharf zu bestimmen, in denen die Diazotierungsgeschwindigkeit, als relativ gering, nicht mehr wesentliche Zeitfehler bedingt. Die Empfindlichkeit der Methode ist so gross, dass eine $^1/_{100000}$ Normallössung von salpetriger Säure noch eine deutliche Blaufärbung hervorruft, die zwar nicht momentan eintritt, aber nach einigen Minuten so intensiv wird, dass sie zum Vergleich geeignet ist. Es erwies sich nun als praktisch, die Normalfärbung und Farbenent-

wicklung stets in dieser Concentration 1 : 100000 hervorzurufen. Die passendste Verdünnung für die Diazotierungsflüssigkeit ergab sich aus folgenden Vorversuchen.

Wie später gezeigt wird, ist die Diazotierung selbst bei 0° in $^1/_{100}$ Normallösung schon in $^1/_2$ Stunde annähernd vollendet, verläuft also viel zu schnell, als dass in dieser Verdünnung der Reactionsverlauf messend zu verfolgen wäre. Dagegen ergaben die Versuche, in $^1/_{1000}$ Normallösung die gewünschte Verlangsamung der Reaction. Alsdann konnte das letzte Prozent salpetriger Säure noch annähernd bestimmt, und somit eine genügende Genauigkeit für die Messungen erzielt werden. Durch Verdünnung dieser $^1/_{1000}$ Normallösung auf $^1/_{10000}$ normal — was zur Bestimmung der salpetrigen Säure erforderlich war, — wird die Diazotierung vor allem in ihren späteren Stadien so sehr gehemmt, dass bei dem stets angewandten grossen Ueberschuss an Jodzinkstärke die vorhandene salpetrige Säure fast nur noch auf diese wirkte und so merkliche Zeitfehler ausgeschlossen werden konnten.

Aus alledem ergab sich folgende Versuchsanordnung: Die Amine wurden als Chlorhydrate rein dargestellt und aus denselben $^1/_{10}$ Normallösungen bereitet, denen sogleich noch ein Molekül Salzsäure zugesetzt wurde. Auch das Natriumnitrit wurde in $^1/_{10}$ Normal-Lösung hergestellt, der Titer durch Titration mittels Kaliumpermanganat bestimmt[1]). Um bei der grossen Verdünnung volumetrische Fehler nach Möglichkeit zu vermeiden, wurde jeder Versuch in einem entsprechend grossen Volumen ausgeführt. Je 10 ccm $^1/_{10}$ Normallösung von Aminchlorhydrat plus 1 Molekül Salzsäure einerseits, und 10 ccm $^1/_{10}$ Normallösung von

[1]) $^1/_{10}$ Normal-Natriumnitritlösungen erwiesen sich in der Sommerwärme als wenig haltbar; schon nach wenigen Tagen waren bisweilen Pilzwucherungen in diesen bemerklich. Zur Erhöhung der Haltbarkeit erwies sich der Zusatz einer geringen Menge Aether sehr geeignet.

Natriumnitrit andrerseits, wurden einzeln auf 500 ccm verdünnt, auf die Versuchstemperatur gebracht und rasch miteinander vermischt. Die erste colorimetrische Bestimmung wurde in der Regel erst nach Verlauf einer halben Stunde vorgenommen.

Die Bestimmungen wurden in Standcylindern von 100 ccm Inhalt ausgeführt, die auf gleichmässige Calibrierung untersucht waren, so dass beim Auffüllen bis zur Marke 100 die Flüssigkeitssäulen in allen Cylindern gleich hoch waren. Um nun einen colorimetrischen Vergleich auszuführen, wurden etwa 5 Cylinder mit je 3 ccm der TROMMSDORF'schen Jodzinkstärkelösung, 1 ccm verdünnter Schwefelsäure und Wasser bis zur Marke 100 beschickt; dann wurde vermittels besonders auf $^1/_{10}$ ccm scharf eingestellter Pipetten, möglichst gleichzeitig in den einen Cylinder 1 ccm einer $^1/_{1000}$ Normal-Natriumnitritlösung, in die anderen wechselnde, aber auf $^1/_{10}$ ccm genau gemessene Mengen der Mischung: Aminchlorhydrat plus salpetrige Säure gegeben, und die Entwicklung der Blaufärbungen verglichen. Durch Wiederholung der Versuche in engeren Grenzen gelang es leicht, diejenige Menge der Diazotierungsflüssigkeit (auf $^1/_{10}$ ccm genau) zu finden, welche in der gleichen Zeit eine gleich intensive Blaufärbung wie die $^1/_{1000}$ Normal-Nitritlösung hervorrief. Wurden beispielsweise von der Diazotierungsflüssigkeit 2 ccm hierzu gebraucht, so waren noch 50 Procent an unveränderter salpetriger Säure in dieser vorhanden gewesen. Wie bereits angedeutet, tritt die Blaufärbung bei der angewandten hohen Verdünnung nicht momentan, sondern erst nach einigen Minuten auf, und erst nach etwa einer Viertelstunde ist die Intensität zum Vergleichen am besten geeignet; diese nimmt dann noch während einiger Stunden bedeutend zu und wenn die Entwicklung der Blaufärbung bis zu Ende verfolgt wurde, war allerdings die Lösung aus der Diazotierungs-

flüssigkeit an Intensität der Blaufärbung stets hinter der aus der Normal-Nitritlösung bereiteten Flüssigkeit zurückgeblieben. Derartige Unterschiede waren jedoch niemals vor Ablauf einer Stunde bemerkbar; somit waren nennenswerte Zeitfehler durch das Fortschreiten der Diazotierung in der Vergleichsflüssigkeit ausgeschlossen, da bei den Bestimmungen die Entwicklung der Blaufärbung nur etwa eine viertel Stunde lang verfolgt wurde.

Dass die Methode trotz alledem mit vielen Fehlerquellen behaftet bleibt, ist leicht ersichtlich; dies zeigt sich auch in den z. Th. erheblichen Abweichungen bei den unten folgenden Einzelbestimmungen.

Die Reaction in der Lösung: Aminchlorhydrat plus salpetrige Säure wurde stets zeitlich so lange verfolgt, bis der Gehalt an salpetriger Säure auf etwa 1 Procent gesunken war, falls sich nicht vorher schon sekundäre Reactionen — vor allem Diazoamidobildung — bemerkbar machten. Fast alle Versuche wurden bei 0^0 ausgeführt, um so Complicationen durch Zersetzung des Diazoniumsalzes zu vermeiden; nur mit dem p. Bromanilin konnten wegen der Beständigkeit des p. Bromdiazoniumchlorids Versuche selbst bei +20 Grad angestellt werden.

Bei 0^0 wurden folgende Basen untersucht: Anilin, p. Toluidin, m. Xylidin, p. Bromanilin, p. Nitranilin; also zwei stärkere und zwei schwächere Basen als das Anilin. In allen Fällen, in denen die Diazotierung bei 0^0 durchgeführt wurde, konnten glücklicherweise auch die colorimetrischen Bestimmungen bei einer Lufttemperatur von annähernd 0^0 im Monat Dezember im Freien ausgeführt werden, so dass auch Temperaturfehler so weit wie möglich vermieden wurden.

Zur Orientierung über die Geschwindigkeit des Diazotierungs-Prozesses wurden zunächst Versuche in $^1/_{100}$ Normallösungen angestellt. Für diese Verdünnung ist die TROMMSDORF'sche Methode wegen ihrer zu grossen Empfindlichkeit in den Anfangsstadien, also bei Vor-

handensein von noch viel freier salpetriger Säure, nicht gut anwendbar, und die Diphenylamin-Methode erschien als zu unsicher. Es konnten deshalb nur gegen das Ende der Reaction mit beiden Methoden Vergleichsbestimmungen ausgeführt werden, von denen ein Beispiel gegeben sei:

(1 Mol. p. Bromanilin + 1 Mol. HCl) + 1 Mol. HNO_2 bei 0° und v = 100.

Umgesetzte Mengen:

Zeit	Diphenylamin-Meth.	Trommsdorf'sche Methode
5 Min.	ca. 90 %	80 %
10 „	„ 97 %	98 %
15 „	„ 99 %	98 %
30 „	„ 99 %	98 %

Zu ähnlichen, hier nicht angeführten Resultaten führten Versuche mit Anilin und Toluidin.

Man sieht, dass die Diphenylamin-Methode, aus dem oben angeführten Grunde, wegen Temperaturerhöhung durch das Vermischen der wässrigen Diazotierungsflüssigkeit mit der concentrierten Schwefelsäure anfangs zu hohe Werte giebt, dass aber beide Methoden das Ende der Reaction gleichmässig anzeigen. Bei der Diazotierung von m. Xylidin und Pseudocumidin wurden jedoch selbst zu Beginn des Prozesses mittels Diphenylamin nur vorübergehende Blaufärbungen erhalten; aus welchem Grunde, ist nicht ersichtlich. Die Versuche mit Anilin und p. Toluidin ergaben gleichmässig, dass in $^1/_{100}$ Normal-Lösungen bei 0° ohne Ueberschuss an Säure die Diazotierung in einer halben Stunde so gut wie beendet ist.

Nach der bereits citierten Arbeit von Niementowsky und Roszkowsky soll sich bei der Diazotierung des Anilins in $^1/_{100}$ Normallösung unter Anwendung der theoretischen Menge Salzsäure und bei 0° Diazoamidobenzol in nicht unerheblicher Menge ausscheiden. Diese Angabe

konnte jedoch, auch bei genauer Wiederholung des Versuches, nicht bestätigt werden; die Diazotierung des Anilins verlief unter den genannten Bedingungen vollständig und auch insofern ganz glatt, als in keinem Falle die geringste Abscheidung von Diazoamidobenzol erfolgte; bei später mitzuteilenden analogen Versuchen bei 0° in $^1/_{1000}$ Norm.-Lösung hatte sich die Lösung (Anilinchlorhydrat + HNO_2) nach 24 Stunden zwar gelb gefärbt, jedoch auch kein Diazoamidobenzol abgeschieden, während bei den schwächeren Basen p. Bromanilin und p. Nitranilin trotz der grossen Verdünnung selbst dann sehr reichliche Abscheidungen erfolgten.

Wie aus obigen Versuchen ersichtlich, ist bei der Verdünnung v=100 schon in einigen Minuten etwa $^9/_{10}$ des Amins diazotiert, so dass eine genaue Bestimmung der Reactionsgeschwindigkeit unmöglich wäre; dagegen findet bei der Verdünnung v = 1000 die gewünschte Verlangsamung statt.

Begonnen wurde mit dem einfachsten System: $R.NH_3.Cl + HNO_2$; hierbei mussten aber p. Bromanilin und p. Nitranilin bald ausgeschaltet werden, weil diese Amine bei fehlendem Säureüberschuss Diazoamidoverbindungen abscheiden und sich dementsprechend nicht glatt diazotieren lassen.

In der folgenden Tabelle bedeuten die Zahlen die Mengen der links nebenstehenden Aminbase in Procenten, die in den darüber angegebenen Zeiten in Diazoniumsalz verwandelt worden sind.

I. System $R.NH_3.Cl + NO_2H$ bei 0° und v = 1000

Bei Abwesenheit überschüssiger Salzsäure, also beim Vermischen von $^1/_{500}$ Normal-Aminchlorhydrat plus 1 Molekül Salzsäure mit $^1/_{10}$ Normal-Natriumnitrit[1]), ergab sich folgendes:

[1]) Es muss natürlich ein völlig neutrales Natriumnitrit angewandt werden, wie solches z. B. von Merk in Darmstadt geliefert wird.

Tabelle I.

	½ St.	1 St.	2 St.	3 St.	4 St.	16 St.
m. Xylidin	47	58	67	73	74	97
p. Toluidin	55	66	75	79	82	96
Anilin	52	62	69	78	82	88
p. Bromanilin	51	65	69	70	(72)	—
p. Nitranilin	52	68	(72)	—	—	—

Diese Zahlen lassen an Uebereinstimmung zwar sehr zu wünschen übrig, namentlich fallen die Werte für m. Xylidin (vielleicht wegen mangelnder Reinheit des Präparates) heraus, — zeigen aber doch, dass die Diazotierungsgeschwindigkeit in den ersten Stadien bei allen untersuchten Basen nicht wesentlich verschieden sein kann, während gegen das Ende — wohl infolge sekundärer Prozesse — Abweichungen hervortreten. Bei m. Xylidin und p. Toluidin ist die Diazotierung nach 16 Stunden fast vollendet; beim Anilin waren zu derselben Zeit noch 12 % salpetriger Säure vorhanden, und das Ende der Reaction überhaupt nicht so deutlich abzusehen; doch muss konstatiert werden, dass auch die Anilinlösung hierbei in keinem Falle einen Niederschlag abgesetzt hatte, obgleich der bleibende Ueberschuss unverbrauchter salpetriger Säure darauf hinweist, dass doch wohl etwas Diazoamidobenzol gebildet sein könnte, aber in so geringer Menge, dass es in Lösung bleibt.

Beim p. Bromanilin und p. Nitranilin kommt die Reaction, wie ersichtlich, bei weitem nicht zu Ende; die eingeklammerten Zahlen zeigen den Beginn der Trübung an; am Ende hatten sich beträchtliche Mengen von Diazoamidokörpern abgesetzt, welchen natürlich eine bleibende Menge von unveränderter salpetriger Säure entsprach. Es wird demnach aus der Tabelle die, aus

zahlreichen qualitativ angestellten Versuchen gefolgerte bekannte Ansicht quantitativ bewiesen, dass die Anilinbasen sich bei Abwesenheit überschüssiger Säure um so glatter diazotieren lassen, je stärker basisch sie sind[1]).

Tabelle II.

System $(R.NH_3, Cl + HCl) + NO_2H$ bei 0° und $v = 1000$.

	1/2 St.	1 St.	2 St.	3 St.	4 St.	16 St.
Anilin	65	72	82	86	88	99
p. Toluidin	66	73	82	88	88	99
m. Xylidin	67	73	81	89	91	99
p. Bromanilin	64	75	84	89	92	98

Die Diazotierung bei Anwesenheit von 1 Molekül überschüssiger Salzsäure erfolgt weit glatter.

Die Zahlen der einzelnen Bestimmungen stimmen, namentlich im Vergleich zu denen der ersten Tabelle, sehr gut überein. Die Tabelle II ergiebt mit Sicherheit, dass die Diazotierung bei den vier verschiedenen Aminen in gleichen Zeiten fast gleich schnell fortschreitet. Alle Zahlen der einzelnen Verticalreihen weichen nur innerhalb der Versuchsfehler von einander ab.

Leider ist es nicht möglich, die ersten Stadien der Reaction zu verfolgen; bei der anfänglich sehr rasch verlaufenden Diazotierung würden den Messungen zu bedeutende, aber unvermeidliche Zeitfehler anhaften. Man sieht, dass selbst bei $v = 1000$ nach einer halben Stunde bereits 2/3 der aktiven Stoffe in Reaction getreten sind, das letzte Drittel verschwindet annähernd nach 16 Stunden, der dann bleibende Rest von 1—2 % aber

[1]) Die von Niementowsky (Ber. 26, 49) ausgesprochene Ansicht, dass Amine von stark basischen Eigenschaften, oder solche mit stark negativen Gruppen am wenigsten zur Diazoamidobildung neigen, ist also nicht richtig.

ausserordentlich langsam, sodass das absolute Ende der Reaction kaum bestimmbar ist; selbst nach 48 Stunden waren noch Spuren von salpetriger Säure nachweisbar.

Der Einfluss der überschüssigen Säure auf die Geschwindigkeit des Diazotierungsprozesses ergiebt sich aus dem Vergleiche der Tabellen I und II. Man hat danach beim Anilin:

Umgesetzte Mengen.

	nach ½ St.	1 St.	2 St.	3 St.	4 St.
1.) $C_6H_5.NH_3.Cl + NO_2H$	52 %	62 %	69 %	78 %	82 %
2.) $C_6H_5.NH_3.Cl; HCl + NO_2H$	65 %	72 %	82 %	86 %	88 %

p. Toluidin, m. Xylidin und p. Bromanilin zeigen ganz ähnliche Unterschiede; also stets Beschleunigung der Diazotierung durch ein Molekül Säure im Ueberschuss. Dies kann, wie oben bereits bemerkt, nur davon herrühren, dass die Hydrolyse der Aminchlorhydrate und wohl auch die Jonisation der salpetrigen Säure durch den Säure-Ueberschuss zurückgedrängt wird, und dass dadurch die Zahl der nach der Gleichung:

$$(R.NH_3)Cl + NO_2H = (R.NN)\,Cl + 2H_2O$$

aktiven Stoffe, die Anilinium-Jonen und die undissociierte salpetrige Säure vermehrt wird. Ein grösserer Ueberschuss an Säure steigert aber die Geschwindigkeit nicht mehr merklich, entsprechend dem Umstande, dass die Hydrolyse der meisten Aminchlorhydrate schon durch 1 Molekül Salzsäure nahezu zurückgedrängt wird. Dies ergiebt sich aus folgender Tabelle.

Tabelle III.

System $Br.C_6H_4.NH_3.Cl; nHCl + NO_2H$

bei $v = 1000$ und $t = +10°$.

Säure-Ueberschuss	½ St.	1 St.	2 St.	3 St.	4 St.	6 St.
1 Molekül	80	86	93	95	96	99
5 „	80	86	92	95	—	99

Die Zahlen der Tabelle zeigen eine gute Ueberein-

stimmung von Anfang bis zu Ende; es ist nicht der geringste Einfluss der weiter zugesetzten vier Moleküle Salzsäure zu erkennen.

Bei noch schwächeren Aminen wirkt aber ein grösserer Ueberschuss von Säure dennoch, und zwar vor allem dahin, die Diazoamidobildung zurückzudrängen, während die Reactionsgeschwindigkeit auch in diesem Falle nicht merklich mehr gesteigert wird. Diese Verhältnisse führt die nächste Tabelle am Beispiele des p. Nitranilins vor:

Tabelle IV.

System: $NO_2 . C_6H_4 . NH_3 . Cl + nHCl + HNO_2$ bei 0 ° und v = 1000.

Ueberschuss an Säure	½ St.	1 St.	2 St.	3 St.	4 St.	16 St.
0 Moleküle	52	68	(72)	—	—	—
1 „	75	82	(88)	—	—	—
10 „	75	82	88	88	90	98

Die eingeklammerten Zahlen zeigen auch hier den Beginn der Trübung durch Diazoamidobildung an. Man sieht, dass die Zahlen der beiden letzten Horizontalreihen trotz Steigerung des Salzsäure-Ueberschusses auf das zehnfache vollständig übereinstimmen, und dass der grosse Ueberschuss an Säure nur die Entstehung der Diazoamidoverbindung verhindert und dadurch die Vollendung des Prozesses ermöglicht; ferner zeigt der Vergleich von Reihe 1 und 2 auch hier den reactionsbefördernden Einfluss des ersten Moleküls Salzsäure. —

Der Einfluss der Temperatur auf die Diazotierungsgeschwindigkeit liess sich bei der Zersetzlichkeit der meisten Diazoniumsalzlösungen über 0 ° am besten am p. Bromanilin studieren, da das p. Bromdiazoniumchlorid in Lösung bis zu 25 ° ziemlich beständig ist.

Tabelle V.

System: $(Br.C_6H_4NH_3.Cl + HCl) + HNO_2$; v = 1000.

	1/4 St.	1/2 St.	1 St.	2 St.	3 St.	4 St.	6 St.	16 St.
0 Grad	—	64	75	84	89	92	—	98
+ 10 „	—	80	86	94	95	96	99	—
+ 20 „	90	95	97	98	99	—	—	—

Der bei 0° nach 16 Stunden noch nicht ganz vollendete Prozess ist bei + 10° schon in 6, bei + 20° in 3 Stunden fast zu Ende gegangen. Genauere Vergleiche können natürlich erst nach Berechnung der Reactionsgeschwindigkeit angestellt werden.

Reactionsgeschwindigkeit des Diazotierungs-Prozesses.

Versucht man aus den gefundenen Prozentzahlen der diazotierten Amine eine Constante der Geschwindigkeit dieses Prozesses zu berechnen, so gelingt dies, wie zu erwarten, nur nach der Gleichung eines Prozesses 2ter Ordnung: $C = \frac{x}{(a-x)} \cdot \frac{1}{t}$. Das heisst, der Prozess muss sich zwischen zwei Stoffen abspielen. Da er nun auch in stark saurer Lösung in gleicher Weise fortschreitet, so ist hiermit bewiesen, dass er nur zwischen den Jonen des Anilinsalzes ($R.NH_3$) und undissociierter salpetriger Säure (NO_2H) stattfindet, also nur so formuliert werden kann:

$$(R.NH_3)Cl + NO_2H = (R.NN)Cl + 2H_2O,$$

wonach sich einfach Anilinium-Jonen in Diazonium-Jonen verwandeln. Die Constanten, die sich aus den Einzelversuchen berechnen, schwanken allerdings nicht unerheblich. Dies ist teils durch die unvermeidlichen Fehlerquellen der Methode, teils aber auch dadurch zu erklären, dass der Prozess nur in seinen Endstadien

verfolgt werden konnte, wobei bekanntlich kleine Beobachtungsfehler die Constante stark beeinflussen.

Tabelle VI.

Constanten der Reactionsgeschwindigkeit. $C = \frac{x}{(a-x)} \cdot \frac{1}{t}$

Zeiten	Anilin		p. Toluidin		m. Xylidin		p. Bromanilin	
	100x	C	100x	C	100x	C	100x	C
30 Min.	65	0,062	66	0,065	67	0,068	64	0,059
60 „	72	0,043	73	0,045	73	0,045	75	0,050
120 „	82	0,038	82	0,038	81	0,036	83,5	0,042
180 „	86	0,034	87,5	0,039	88,5	0,043	89	0,045
240 „	88	0,030	88	0,031	91	0,042	91,5	0,044

Der erste, nach 30 Minuten erhaltene Wert ist stets zu hoch — was sich daraus erklärt, dass die colorimetrische Bestimmung selbst nicht unerhebliche Zeit erfordert und während derselben der Diazotierungsprozess noch merklich fortschreitet. Dieser Fehler muss in den Anfangsstadien am grössten sein, später kommt er, wie die bessere Uebereinstimmung der folgenden Werte für C zeigt, kaum mehr in Betracht. Schaltet man zur Berechnung der Durchschnittswerte diese ersten zu hohen Zahlen aus, so erhält man folgende Mittelwerte für C:

Anilin;	Toluidin;	m. Xylidin;	p. Bromanilin.
0,036	0,038	0,041	0,045

Die Unterschiede zwischen den Constanten der Reactionsgeschwindigkeit der untersuchten Amine sind so gering, dass man in Anbetracht der Ungenauigkeit der Methode behaupten kann:

Alle Anilinbasen werden annähernd gleich schnell diazotiert, oder genauer, die Jonen aller Anilinbasen werden annähernd gleich schnell in Diazonium-Jonen verwandelt.

Verhalten nicht aromatischer Amine gegen salpetrige Säure.

Es lag nun nahe, in das System $R.NH_3.Cl + HNO_2$ aliphatische Amine einzuführen, und das bekannte abweichende Verhalten derselben auch durch Messung zu verfolgen.

Versuche wurden in der oben beschriebenen Weise ausgeführt mit Methyl- und Aethylamin bei 0^0 in der Verdünnung 100. Diese ergaben, dass selbst nach Verlauf von Tagen nicht die geringste Einwirkung erfolgte, denn die vorhandene Menge salpetriger Säure blieb, nach der TROMMSDORF'schen colorimetrischen Methode in der oben beschriebenen Weise gemessen, tagelang constant. Selbst bei Zimmertemperatur trat keine Einwirkung ein. Es wurden deshalb weitere Versuche mit einfachen aliphatischen Aminen nicht angestellt, jedoch das Verhalten einer grösseren Anzahl Amine, die, wie im allgemeinen Teil näher dargelegt, sich durch gewisse Eigenschaften den aromatischen Aminen nähern, genauer untersucht:

1. Dibrom- und Dichlorallylamin:

Die durch direkte Bromierung, resp. Chlorierung, von Allylaminchlorhydrat erhaltenen Salze sollten als hydrolytisch gespaltene Chlorhydrate fetter Amine, weil sie also in diesem Punkte den Anilinchlorhydraten ähnlich sind, verwandt werden. Die direkt erhaltenen Salze wurden mehrfach aus Alkohol mit Aether umgefällt, um anhängende Salzsäure sicher zu entfernen; auch jetzt reagierten sie noch deutlich sauer auf Lackmus. Ihr Verhalten gegen salpetrige Säure ist folgendes: Berechnete Mengen von Natriumnitrit und Salzsäure wirken bei 0^0 nicht ein, desgleichen nicht Stickstofftrioxyd und Amylnitrit in alkoholischer Lösung; beim

Erwärmen trat stets Zersetzung ein. Beim Einleiten von Stickstofftrioxyd in die ätherische Lösung der freien Basen fielen sehr zersetzliche Nitrite aus, die durch fraktionierte Krystallisation annähernd von einem ionisiertes Brom enthaltenen Bestandteile befreit werden konnten; wenn diese Nitrite in verdünnte Salzsäure bei 0 ° eingetragen wurden, wurde momentan Stickstofftrioxyd abgespalten.

2.) eso-Amidoacetophenon:

Bekanntlich hat Angeli aus diesem Amine durch Einwirkung von Natriumnitrit und Salzsäure eso-Diazoacetophenon $C_6H_5.Co.CH\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}$ erhalten. Versuche, dieses innere Diazoanhydrid durch Einwirkung von Säuren in ein Diazoniumsalz: $C_6H_5.CO.CH.\overset{\cdot\cdot}{N}.Cl$ umzulagern, und zwar durch Eintragen in concentrierte Salzsäure bei —15° oder Einleiten trocknen Salzsäure-Gases in die alkoholische oder ätherische Lösung bei derselben Temperatur, waren, wie schon Angeli konstatierte, erfolglos. In allen Fällen trat Zersetzung ein, auch als versucht wurde, die Diazotierung des Amidoacetophenons in stark saurer Lösung vorzunehmen.

3) Amidoisobuttersäureaethylester:

$COOC_2H_5.C(CH_3)_2.NH_2$ wurde nach der Vorschrift von Markwald (Ber. 24, 3283) durch Einwirkung von Ammoniak auf Acetoncyanhydrin, Verseifung des so gebildeten Amidoisobuttersäurenitrils und Veresterung erhalten. Als das Chlorhydrat des Esters mit der berechneten Menge Natriumnitrit und Salzsäure bei 0 ° versetzt wurde, trat, wie beim Dichlorallylamin, die salpetrige Säure nicht in Reaction. Dieses Amin widerstand also gleichfalls der Diazotierung.

4.) Dimethylharnstoff $(CH_3)_2N—CO—NH_2$
wurde selbst bei —15° unter allen Bedingungen durch salpetrige Säure zersetzt.

5.) Methylthioharnstoff
zeigte sich dagegen als sehr widerstandsfähig gegen salpetrige Säure; er reagierte bei 0° unter keiner Bedingung mit salpetriger Säure.

6.) ac. β. Tetrahydronaphtylamin
über dessen Verhalten gegen salpetrige Säure schon von BAMBERGER (Ber. 21, 1115) genaue Angaben vorliegen, ist ganz auffallend beständig gegen dieses Reagenz; bei gewöhnlicher Temperatur bleibt es unter allen Bedingungen unverändert; erst beim Erwärmen tritt Stickstoffentwicklung auf.

Versuche zur Darstellung alicyclischer Diazoniumsalze aus Diazohydraten.

1.) aus Diazothiazolhydraten.

Es ist mir nicht gelungen, der Isolierung der in Lösung bereits nachgewiesenen Thiazoldiazoniumsalze näher zu kommen; es konnten nur die älteren Angaben von NÄF (Ann. 265; 108) über das Verhalten des Diazothiazolhydrats und die von WOHMANN (Ann. 259; 277) über das Verhalten des Methyldiazothiazolcarbonsäureesters gegen Säuren bestätigt werden. Beide Amine — das Amidothiazol und der Carbonsäureester — lassen sich, wie bekannt, nicht so glatt wie die aromatischen Analoga diazotieren: wenn man die theoretische Menge Natriumnitrit und Salzsäure anwendet, tritt nur ein Teil des Amins in Reaction. Zur Darstellung der Diazohydrate verwendet man deshalb einen grossen Ueberschuss an Natriumnitrit; dieselben fallen aber auch selbst dann aus, wenn ein erheblicher Ueberschuss an Säure verwandt wird. Die Diazohydrate werden nur durch concentrierte Säuren, und zwar in der Kälte ohne Gas-

entwicklung zu kuppelnden Flüssigkeiten gelöst. Auch von kalter concentrierter alkoholischer Salzsäure werden sie scheinbar unverändert aufgenommen; wurde aber eine solche Lösung des beständigeren Diazothiazolcarbonsäureesters mit Aether versetzt, so fiel zwar ein weisses Salz aus, das sich aber nicht als das gesuchte Diazoniumsalz, sondern entsprechend seinem Schmelzpunkte von 208° als Chlorhydrat des regenerierten Amidothiazolcarbonsäureesters erwies. Es gelang demnach nicht, irgend welchen Anhaltspunkt für die Existenz von Thiazoldiazoniumsalzen in fester Form zu erlangen; nach dem zuletzt erwähnten Versuche scheinen sogar die Lösungen der Thiazoldiazohydrate in concentrierter Salzsäure, trotz ihrer Kuppelungsfähigkeit, wenigstens teilweise unter Abspaltung von salpetriger Säure, Amidothiazolchlorhydrate zu enthalten.

2.) aus Diazouracil:

Das nach Behrend (Ann. 258,349) aus Diazouracilcarbonsäure erhaltene Alkoholat des Diazouracils:

$$CO\left\langle\begin{matrix} NH-CH \\ NH-CO \end{matrix}\right\rangle C.N_2OH + C_2H_5.OH$$

wurde in Methylalkohol suspendiert und durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas bei 0° ohne Gasentwicklung gelöst. Durch Zusatz von Aether fiel ein weisses, in Wasser lösliches Salz aus, welches durch Waschen mit Aether von anhängender Salzsäure befreit und im Exsiccator getrocknet, bei der Chlorbestimmung folgende Zahlen ergab:

Chlor 1) 18,1 2) 18,6 3) 17,9 %.

Die Zahlen stimmen weder auf das erwartete Diazoniumsalzmit20,35 %, noch auf das Chlorhydrat des Amidouracils (mit 21,71 %). Da dieses Salz aber durchaus keine Diazoreactionen zeigte, wurde auf eine genauere Untersuchung verzichtet. Jedenfalls muss an-

genommen werden, dass analog wie die Diazothiazolhydrate auch das Diazouracil unter Einwirkung von Salzsäure leicht salpetrige Säure abspaltet unter Regenerierung des Chlorhydrats des Amidouracils.

II. Zur Kenntnis der Verbindungen $R.N_2OH$.

1.) Antidiazourethan, (Carbaethoxyldiazohydrat) Salze und Aether.

$COOC_2H_5.N$

$\|$

$N.OH(OMe, OCH_3)$

Die Bezeichnung dieser in folgendem als ein Diazohydrat erwiesenen, von THIELE[1]) entdeckten Verbindung als Diazourethan ist zwar unrichtig gebildet, aber doch aus verschiedenen Gründen, namentlich auch zur Bezeichnung ihrer Derivate (Salze und Ester) dem rationellen Namen Carbaethoxyl-Diazohydrat vorzuziehen.

Die THIELE'sche Nitrosoformel für die freie Verbindung $COOC_2H_5.N_2OH$, deren Unhaltbarkeit bereits im allgemeinen Teil dargethan wurde, konnte dadurch direkt widerlegt werden, dass dieser Körper, im Gegensatz zum Nitrophenylnitrosamin in jeder Weise direkt als Hydroxylverbindung reagiert[2]). Das im freien Zustande im Vergleich mit den Phenylnitrosaminen relativ beständige Diazourethan entwickelt, auch in indifferenten Lösungsmitteln wie Aether und Benzol, mit Phosphorpentachlorid und Acetylchlorid augenblicklich Salzsäuregas, selbst wenn man die Reaction durch eine Kältemischung zu mässigen sucht. Ohnedem ist die Einwirkung sogar so heftig, dass die Flüssigkeiten in's

[1]) Ann. Chem. 288; 278 und 304.

[2]) Die l. c. S. 280 von Thiele geäusserte Ansicht, dass die endgiltige Formulierung des Nitrosourethans von der endgiltigen Formulierung der Isodiazoverbindungen abhängen wird, hat sich also nicht bestätigt; denn gerade die aromatischen sogenannten Isodiazohydrate sind Nitrosamine, also anders als die Verbindung $COOC_2H_5.N_2OH$ constituiert.

Sieden geraten und teilweise herausgeschleudert werden. Ebenso wird selbst in Benzollösung, durch trockenes Ammoniak augenblicklich das bereits von THIELE dargestellte Ammoniumsalz gefällt, dem natürlich die Formel $COOC_2H_5.N:N.ONH_4$ zukommt.

Für die Beurteilung der Acidität des Diazourethans ist wichtig die:

Leitfähigkeit des Diazourethankaliums.

Diazourethankalium, aus dem Silbersalz durch Umsetzung mit Chlorkalium erhalten, enthält, gemäss THIELE's Angabe, bedeutende Mengen Chlorsilber gelöst; ganz rein erhielt ich es durch vorsichtiges Umkrystallisieren aus Alkohol; es reagierte völlig neutral; die Leitfähigkeit wurde wegen seiner Zersetzlichkeit in wässriger Lösung bei 0^0 bestimmt.

Die Messungen ergaben:

v:	32	64	128	256	512	1024
μ:	42,37	43,41	44,20	45,14	45,35	45,58.

Wie man sieht, ist das Salz nicht merklich hydrolisiert; die Zunahme ist bei grosser Verdünnung so gering, dass man den nach oben abgerundeten Wert bei $v = 1024$ als Grenzwert ansehen, also $\mu_\infty = 46$ setzen kann. Daraus erhält man durch Abzug von à für Kalium bei $0^0 = 39$ die Wanderungsgeschwindigkeit des Diazourethan-Jons à bei 0^0 zu $46—39 = 7$, und hieraus durch Addition von à für Wasserstoff bei $0^0 = 214$[1]), μ_∞ für Diazourethan $= 221$.

Die Leitfähigkeit des Diazourethans ergab erst bei einem durch wiederholtes Umkrystallisieren aus leichtflüchtigem Petroläther gereinigten Präparate Zahlen, aus denen sich eine Dissociationskonstante be-

[1]) S. Hantzsch und Osswald diese Berichte 32; 646.

rechnen liess; bei minder reinen Präparaten fielen die K-Werte mit der Verdünnung trotz des constanten Schmelzpunktes von 51—52° nicht unerheblich. Die Messungen ergaben:

$COOC_2H_5.OH$ bei 0°; μ_∞ 221.

v	μ	m	K
64	2,2	1,0	0,000158
128	3,1	1,4	0,000155
256	4,4	2,0	0,000159
512	6,4	2,9	0,000169

Im Mittel ist also K = 0,00016. Die Uebereinstimmung der Werte ist in Anbetracht der Zersetzlichkeit der Substanz befriedigend. Diazourethan ist also eine ausgesprochene, wenn auch nicht, wie THIELE angiebt, starke Säure; sie ist bei 0° rund 10mal schwächer als Essigsäure.

Aether des Diazourethans.

Ueber die Alkylierung seines »Nitrosourethans« macht THIELE keine Angaben; doch vollzieht sie sich äusserst leicht und unter gewissen Cautelen sehr glatt; sie zeigt ferner durch die Bildung von echten Sauerstoffäthern, also von Diazoäthern, dass das sog. Nitrosourethan auch hierbei nicht als Nitroso- sondern als Diazokörper reagiert. Bei der Darstellung der Aether ist eine gewisse Vorsicht nötig; wenn man nämlich das Diazourethansilber mit dem unverdünnten Jodalkyl direkt in Berührung bringt, kann die Einwirkung unter Explosion stattfinden, wie ein Versuch mit Benzyljodid zeigte, bei dem das Gefäss völlig zertrümmert wurde. Es ist deshalb nöthig, das Jodalkyl durch Aether zu verdünnen. Genauer untersucht wurde nur der:

Diazourethanmethyläther

$COOC_2H_5.N:N.OCH_3$.

Diazourethansilber wurde mit wenig mehr als der

berechneten Menge Jodmethyl in absolut ätherischer Verdünnung etwa eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur unter Umschütteln digeriert. Man erkennt das Ende der Reaction daran, dass eine Probe des mit Aether gewaschenen und dann getrockneten Silbersalzes nicht mehr explosiv ist, und demnach kein Diazourethansilber mehr enthält. Die ätherische Lösung wurde über Schwefelsäure im Vacuum eingedampft, und die hinterbleibende gelbe ölige Flüssigkeit bis zur angenäherten Gewichtsconstanz über Schwefelsäure stehen gelassen. Bei der Analyse machte die Flüchtigkeit der Substanz einige Schwierigkeiten, doch wurden folgendermassen befriedigende Resultate erhalten.

Die Substanz wurde rasch im Porzellanschiffchen abgewogen und sogleich mit fein gepulvertem Sand überschichtet; das Emporkriechen der Flüssigkeit wurde so verhindert, und auch die Verdunstung auf einen geringen Betrag gebracht. Die Verbrennung verlief in allen Fällen vollkommen regelmässig.

Für $COOC_2H_5.N_2.OCH_3$	Ber.	Gef. I	II	III
C	36,36	36,11	—	—
H	6,06	6,06	—	—
N	21,21	20,81	20,09,	20,26.

Diazourethanmethyläther ist ein gelbes Oel von scharfem Geruch, nahezu unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether — also in seinen äusseren Eigenschaften dem isomeren Nitrosomethylurethan vollkommen ähnlich. Seine Diazo-Natur zeigt sich in seiner Unbeständigkeit; schon durch Wasser von Zimmertemperatur wird der Aether so schnell zersetzt, dass bereits nach wenigen Minuten Blasen von Stickstoff sichtbar werden, — der KLOBBIE'sche Aether kann dagegen ohne Zersetzung selbst mit Wasserdampf abdestilliert werden. Säuren und Alkalien beschleunigen die Zersetzung ausserordentlich.

Versuche zur Siedepunktsbestimmung ergaben zweimal dasselbe Resultat: Der Diazoester destillierte fast unzersetzt bei 84° unter 25 mm Druck: eine dritte Probe zersetzte sich jedoch ohne nachweisliche Ursache in dem Augenblicke des Siedebeginns unter heftigster Explosion und totaler Zerstäubung der Glasgefässe.

Versuche zur Alkylierung des Diazourethankaliums misslangen. Jodmethyl wirkte zwar fast momentan, aber nur unter gleichzeitiger Zersetzung ein.

Diazourethanmethyläther $COOC_2H_5.N:N.OCH_3$ ist nicht nur isomer mit dem zum Vergleich dargestellten Nitrosomethylurethan $COOC_2H_5.NCH_3.NO$, sondern wäre auch isomer mit dem noch unbekannten Nitroso-Imidokohlensäureäther $\begin{matrix} C_2H_5O \\ CH_3O \end{matrix}\!\!>\!C:N.NO$. Die Darstellung des entsprechenden Diäthyläthers wurde deshalb auch versucht.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Imidokohlensäureester.

Schon SANDMEYER giebt (Ber. 19; 862) kurz an, es sei ihm nicht gelungen, den Nitrosokörper $(C_2H_5O)_2C:N.NO$ zu erhalten. Controllversuche ergaben, das selbst bei —18° Imidokohlensäureäther in ätherischer Lösung durch salpetrige Säure nach folgender Gleichung in Kohlensäureäther übergeführt wird:

$$2\,C(OC_2H_5)_2{=}NH + N_2O_3 = C(OC_2H_5)_2{=}O + 2N_2 + H_2O,$$

der durch seinen Siedepunkt 123° unter 740 mm identificiert wurde.

Das Nitrosoderivat, das dem Diazourethanäthylester und dem Nitrosoäthylurethan isomer sein würde, scheint somit nicht existenzfähig zu sein.

Reduction des Diazourethanmethyläthers.

Es war zu erwarten, dass bei der Reduction des Diazourethanmethyläthers Hydrazin entstehen würde, gemäss der Gleichung:

$$\begin{array}{l} \diagup N:N.OCH_3 \\ C=O \\ \diagdown O\,C_2H_5 \end{array} + H_4 + H_2O = N_2H_4 + CH_3.OH + C_2H_5.OH + CO_2.$$

Die Reduktion wurde mittels Zinkstaub und verdünnter Essigsäure ausgeführt; beim Eintragen des Zinkstaubes in die essigsaure Lösung erfolgte fast momentan Entfärbung. Das überschüssige Zink wurde abfiltriert, das Filtrat alkalisch gemacht und mit überhitztem Wasserdampf von etwa 140° destilliert. Die übergegangene Flüssigkeit, reducierte FEHLING'sche Lösung, wurde mit Schwefelsäure sauer gemacht, eingedampft und ergab so Krystalle, die nach einmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 251° zeigten und demnach aus Hydrazinsulfat bestanden.

Aus alledem ergiebt sich, dass sich das sog. Nitrosourethan physikalisch und chemisch nur als Diazohydrat und nicht als Nitrosokörper verhält, womit die von THIELE für die Nitrosoformel — übrigens nur bedingt — angeführten Gründe (Ann. Chem. 288; 280) sich wohl erledigen. So sind auch die Versuche THIELE's, das sog. Nitrosourethan in die Diazoform umzulagern, deshalb immer erfolglos geblieben, weil es eben schon eine Diazoverbindung ist; und wenn die Verbindung nicht kuppelt, so beweist diese Thatsache nur, dass derartige fette Diazokörper keine Azofarbstoffe bilden können, kann aber umgekehrt nicht als Beweis gegen deren Diazonatur angeführt werden, wie dies von THIELE geschehen ist.

Im Gegensatz zu dem als Diazoäther erkannten sog. Nitrosourethan THIELES, verhält sich das von dem

gleichen Autor entdeckte Nitrosoguanidin durchaus als echte Nitrosoverbindung. Nitrosoguanidin reagiert, in Benzol gelöst, weder mit Phosphorchloriden noch mit Acetylchlorid, ist also in indifferenten Lösungsmitteln jedenfalls eine Nitrosoverbindung.

Das Nitrosoguanidin lässt sich nicht analog wie Diazourethan verestern; es gelang in keiner Weise, Jodmethyl für sich, oder in ätherischer Lösung zur Einwirkung auf Nitrosoguanidinsilber zu bringen, selbst nicht bei tagelanger Berührung.

Ein weiterer Unterschied liegt in der Zersetzung durch Säuren: Diazourethan scheidet Stickstoff ab neben einer verschwindenden Menge salpetriger Säure, Nitrosoguanidin scheidet in der Hauptmenge salpetrige Säure ab, und nur wenig Stickstoff.

Anhangsweise wurden auch die Diazohydrate des Thiazols und Uracils auf Hydroxylreactionen untersucht. Während Diazourethan, wie gezeigt wurde, ausserordentlich heftig mit Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid, Acetylchlorid reagiert, verhalten sich das Wohmann'sche Diazothiazol und das Diazouracil in benzolischer Suspension indifferent gegen die genannten Reagentien, und erscheinen durch diese Indifferenz als Nitrosamine. Leider ist es wegen ihrer Unlöslichkeit, aber auch wegen ihrer Unbeständigkeit, nicht möglich, die beiden Diazohydrate in wässriger Lösung mittels der Leitfähigkeit auf ihre saure Natur zu untersuchen, doch erteilt Diazouracil dem Wasser deutlich saure Reaction, während dieses beim Wohmann'schen Diazothiazol nicht sicher konstatiert werden konnte.

Lebenslauf.

Ich, Max Ludwig Schümann, Sohn des Fabrikanten Adolph Christoph Schümann und seiner Gattin Carmelita Luise Auguste Schümann, bin am 16. Oktober 1874 zu Hamburg geboren und protestantischer Confession. Meine Schulbildung genoss ich auf dem Realgymnasium des Johanneums zu Hamburg, welche Anstalt ich zu Michaelis 1893 mit dem Zeugnis der Reife verliess, um die Universität Jena zu beziehen; ich siedelte Michaelis 1895 nach Berlin über und schliesslich Ostern 1897 nach Würzburg, wo ich im Laboratorium des Herrn Professor Dr. A. Hantzsch von Ostern 1897 bis Ostern 1899 arbeitete. Ich besuchte die Vorlesungen, resp. Laboratorien der Herren Professoren:

Dr. L. Knorr, Dr. Winkelmann, Dr. Kalkowsky; Geh. Hofrat Dr. Eucken, Geh. Hofrat Dr. Gädechens, Dr. Linck und Dr. Wolff in Jena,

Dr. Rüdorff, Dr. Witt, Dr. Vogel und Dr. Liebermann in Charlottenburg,

Dr. Hantzsch, Geheimrat Dr. Röntgen, Dr. Tafel, Dr. Beckenkamp und Dr. Medicus in Würzburg.

Allen meinen verehrten Lehrern sage ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.